REC'D 1 0 SEP 2004

PCT

WIPO

# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

26.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年 7月31日

出 願 番 号
Application Number:

特願2003-204299

[ST. 10/C]:

[JP2003-204299]

出 願 人
Applicant(s):

鐘淵化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 8月26日





【書類名】 特許願

【整理番号】 OSK-5141

【提出日】 平成15年 7月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 9/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西5-5-32-B506

【氏名】 村上 睦明

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市上土室1-10-6-412

【氏名】 古谷 浩行

【特許出願人】

【識別番号】 00000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

## 【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解質及びそれを用いたコンデンサ

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともイオン性液体と導電性高分子とを必須成分として含む電解質。

【請求項2】 前記イオン性液体が非ハロゲン系イオン性液体であることを 特徴とする請求項1に記載の電解質。

【請求項3】 少なくともイオン性液体と導電性高分子とを必須成分として 含む電解質であって、電解コンデンサに用いられる電解質。

【請求項4】 前記イオン性液体が非ハロゲン系イオン性液体であることを 特徴とする請求項3に記載の電解質。

【請求項5】 前記イオン性液体のアニオン成分がカルボキシラト (-COO) を含む事を特徴とする請求項3又は4に記載の電解質。

【請求項6】 前記イオン性液体のアニオン成分がスルホン酸アニオン  $(-SO_3^-)$  を含む事を特徴とする請求項3又は4に記載の電解質。

【請求項7】 前記導電性高分子がポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェンおよびこれらの誘導体、から選ばれた少なくとも一種類であることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の電解質。

【請求項8】 前記イオン性液体にアンモニウム塩、アミン塩、四級アンモニウム塩及び有機酸から選択された少なくとも一種類の塩が添加された事を特徴とする請求項1~7のいずれかに記載の電解質。

【請求項9】 請求項1~8のいずれかに記載の電解質を用いたコンデンサ

# 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子伝導性とイオン伝導性とを備えた電解質に関し、さらに詳しくは電解コンデンサに用いられる電解質に関する。

[0002]

### 【従来の技術】

電解コンデンサは一般にアルミやタンタルなどの弁金属を陽極、その表面に形成された酸化皮膜を誘電体とし、該誘電体と電解液を挟んで陰極を形成した構成となっている。この電解コンデンサにおける駆動用電解液には二つの重要な役割がある。一つは極めて薄い酸化皮膜を保護・修復する陽極酸化性と言われる作用である。他の一つは事実上の陰極としての作用であり、これは陽極上の誘電体から静電容量を引き出す役目を果たしている。

#### [0003]

第一の作用である陽極酸化性は電解質の有するイオン伝導性に基づきアルミや タンタルの酸化膜を形成する化学作用である。しかし、どの様なイオンが陽極酸 化に関与しているかについては、プロトンが重要な役割を果たしている事を除い て明確になっておらず、従って、陽極酸化性を示す電解質の探索は、試行錯誤的 に実施されているのが現状である。

#### [0004]

これに対してもう一方の作用である事実上の陰極としての作用には高い電気伝導性、すなわち高い電子伝導性が求められる。

#### [0005]

一般に、電解コンデンサ用の電解液としては有機酸や無機酸またはそれらの塩が添加された、エチレングリコールやγ一プチロラクトンなどの有機溶媒が用いられる。有機酸や無機酸またはそれらの塩としては、具体的には、リン酸、ギ酸、酢酸、アジピン酸アンモニウム、コハク酸アンモニュウム、三級アミン類、四級アンモニウム塩などが用いられる。この様な電解質及び溶媒からなる電解液を用いる複合電解液系が用いられる理由は、上記の様なイオン伝導性と電子伝導性を兼ね備えた電解質とするためである。(非特許文献1、2、3、4を参照のこと。)

しかしながら、この様な液体電解質は上記の様な添加物を加える事により、伝導度の向上を図っているもののその値はせいぜい 10-3S/cm程度であり、低インピーダンスコンデンサの実現には不十分なものであった。またこの様な液体電解質には、用いられた溶媒の蒸発によるドライアップと言う現象があり、長期

寿命や耐熱性には不十分な特性であった。

### [0006]

この様な特性を改善するために、溶融塩をコンデンサ用電解質として使用する 為の検討がなされており、例えば、溶媒を用いずに共役二重結合を有する含窒素 複素環カチオンもしくは共役二重結合を有する含窒素複素環からなる電解質塩を 、溶融または溶融後固化させてコンデンサ用電解質を構成する検討がなされてい る(例えば特許文献1を参照のこと。)。

#### [0007]

また、溶媒を用いずにカルボン酸塩とカルボン酸を混合して溶融状態にした電解コンデンサ用電解質を、単独もしくはセパレータと共に陽極箔と陰極との間に介在させてコンデンサを構成する検討がなされている(例えば特許文献2を参照のこと。)。しかし、これらの電解質は伝導度特性の観点、あるいは価格の観点からまだ不十分で実用化には至っていない。

#### [0008]

一方、近年溶媒を含まない固体状のコンデンサが開発されている。具体的には、ポリピロール、ポリアニリン、あるいはポリチオフェン誘導体などの導電性高分子を電解質として用いたものである。これらの導電性高分子は上記の電解質及び溶媒からなる電解液に比べてその電気伝導度(電子伝導性)がはるかに高いため、それらを電解質とするコンデンサでは内部インピーダンスを低減する事ができ、特に高周波回路用コンデンサとした場合に優れた特性を発揮する。従って、このような導電性高分子コンデンサは電解コンデンサの市場の中で重要な地位を形成しつつある。

# [0009]

しかしながら、導電性高分子は本質的にイオン伝導性は有していないので、電解コンデンサの酸化皮膜の修復性という陽極酸化性作用の点では、従来の電解液をもちいたコンデンサに比較してはるかに劣るものであった。一般に導電性高分子コンデンサにおいては、誘電体皮膜が破損したときに発生するジュール熱によって、その破損部の誘電体表面に存在する導電性高分子がその脱ドープ反応により絶縁化する事によって誘電体皮膜の破壊を防いでいる、と言われている。この

様なメカニズムは、従来の電解液を用いたコンデンサの酸化皮膜修復作用において発現しているメカニズムとは、根本的に原理が異なるものである(例えば非特許文献 5 を参照のこと。)。

### [0010]

この結果、導電性高分子コンデンサにおいては高い耐電圧のコンデンサを作る事が出来ないという欠点があった。具体的には、通常アルミを陽極としてもちいた導電性高分子コンデンサでは、例えば70V化成を行った場合、16V程度、タンタルを用いた導電性高分子コンデンサでは、例えば34V化成を行った場合、12V程度までの耐電圧のコンデンサしか製造できないのが現状である。ここで、70V化成とは、弁金属表面に誘電体の酸化皮膜を形成する際に、弁金属に印加する直流電圧つまり化成電圧が70Vであることを意味する。無論、化成電圧を大きくして耐電圧を上げる事は原理的には可能であるが、その場合には化成電圧が高くなるに従ってコンデンサ容量が小さくなるるのでコンデンサの特性としては悪いものとなり、また、化成電圧を高くしても耐電圧はそれに比例して上昇しないので、いずれにしても良い方法とは言えない。

#### [0011]

以上の様な電解コンデンサに関連した技術とは別に、近年常温で液体状である溶融塩が開発され注目されている。これらはイオン性液体と呼称され、イミダゾリウムやピリジニウム等の四級塩カチオンと適当なアニオン(Br-、AlCl-、BF4-、PF6-など)との組合せで構成され、ハロゲンを含む事が多い。イオン性液体は、不揮発性、不燃性、化学的安定性、高イオン伝導性などの特徴を持ち、各種合成や触媒反応などの化学反応に用いられる再利用可能なグリーンソルベントとして注目されている。また、一方でLiイオン電池の電解質としての検討や電気二重層コンデンサの電解質としての検討もなされている(例えば特許文献3~10を参照のこと。)。なお、イオン性液体の合成方法については、例えば非特許文献6に総合的な記述がある。しかしながら、イオン性液体を酸化皮膜の修復性つまり陽極酸化性の観点から検討した例は、知られていない。

#### [0012]

ところで、イオン性液体中で導電性高分子を合成すると言う研究がなされた例

がある。このような例として、ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子を、アニオンをAIC14<sup>-</sup>とするイオン性液体中で電解重合したとの報告がある(例えば、非特許文献 7、8、9を参照のこと。)。これらの例では、イオン性液体のアニオンであるAIC14<sup>-</sup>は電解重合で形成される導電性高分子のドーパントとしても用いられている。しかし、AIC14<sup>-</sup>は空気中で不安定なので、このようにして得られた導電性高分子の電気伝導度は極めて不安定であった。また、これらの例では導電性高分子にアニオンが取り込まれはするものの、イオン性液体自体が電解高分子に取り込まれる訳ではない。また一方、ピロールやアニリンの電解重合を、アニオンをBF4ー、あるいはPF6ーとするイオン性液体中で実施したとの報告がある(例えば、非特許文献 10、11を参照のこと。)。しかしながら、これらの例はいずれも、イオン性液体を単に導電性高分子の電解重合を行うための溶媒として用いたものであり、イオン性液体が導電性高分子に取り込まれる訳ではない。さらに用いられたイオン性液体はいずれもハロゲンを含んだイオン性液体である。

[0013]

【特許文献1】特開平5-13278

[0014]

【特許文献2】特開平5-101983

[0015]

【特許文献3】特開2000-3620

[0016]

【特許文献4】特開平10-83821

[0017]

【特許文献5】特開平11-100347

[0018]

【特許文献 6】 特開 2 0 0 2 - 3 4 7 8

[0019]

【特許文献7】WO00/57440

[0020]

【特許文献8】特開2002-151361

[0021]

【特許文献9】特開平10-168028

[0022]

【非特許文献1】電解蓄電器評論、28巻、No1、1頁(1974年

[0023]

【非特許文献2】電解蓄電器評論、47巻、No2、100頁(199

7年)

2年)

)

[0024]

【非特許文献3】電解蓄電器評論、53巻、No1、101頁(200

[0025]

【非特許文献 4 】 電解蓄電器評論、 4 6 巻、 N o 1、 1 2 3 頁 (1 9 9 5 年)

[0026]

【非特許文献5】電解蓄電器評論、53巻、No1、95頁(2002 年)

[0027]

【非特許文献 6 】大野弘幸監修、「イオン性液体」シーエムシー出版( 2003年)

[0028]

【非特許文献7】P. G. Pickup and R. A. Osteryoung, J. Am. Chem., Soc, 106, 2294 (1984)

[0029]

【非特許文献8】P. G. Pickup and R. A. Osteryoung, J. Electroanal. Chem., 195. . 271(1985)

[0030]

【非特許文献9】L. Janiszewska. and R. A. Osteryoung, J. Electrochem. Soc., 134. 2787(1987)

[0031]

【非特許文献 10】W. Lu. et. al., Science, 297, 983 (2002)

[0032]

【非特許文献11】K. Sekiguchi, M. Atobe and T. Fuchigami, Electrochem. Commun., 4, 881 (2002)

[0033]

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、この様な状況に鑑み、電子伝導性及びイオン伝導性に優れた 電解質を提供することである。また、コンデンサ用電解質としたときに、優れた 電子伝導性を有することで低インピーダンスの、更に、優れた陽極酸化性を有す ることで高耐電圧の、電解コンデンサが構成可能な電解質を提供することである

[0034]

【課題を解決するための手段】

- (1) 本発明の第一は少なくともイオン性液体と導電性高分子を必須成分として含む電解質である。
- (2) 本発明の第二はイオン性液体が非ハロゲン系イオン性液体である(1)記載の電解質である。
- (3) 本発明の第三は、少なくともイオン性液体と導電性高分子を必須成分として含む電解コンデンサ用電解質である。
- (4) 本発明の第四は、イオン性液体が非ハロゲン系イオン性液体である(3) 記載の電解質である。
  - (5) 本発明の第5はイオン性液体におけるアニオン成分がカルボキシラトを含

- む (3)、(4) 記載の電解質である。
- (6) 本発明の第六はイオン性液体におけるアニオン成分がスルホン酸アニオン  $(-SO_3^-)$  を含む事を特徴とする(3)、(4)記載の電解質である。
- (7) 本発明の第七は、導電性高分子がポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェンおよびこれらの誘導体から選ばれた少なくとも一種類である(1)~(6)記載の電解質である。
- (8) 本発明の第八はイオン性液体にアンモニウム塩、アミン塩、四級アンモニウム塩、有機酸から選択された少なくとも一種類の塩が添加された事を特徴とする、(1)~(7)記載の電解質である。
- (9)本発明の第九は(1)~(8)記載の電解質をもちいたコンデンサである -

### [0035]

### 【発明の実施の形態】

我々は上記の課題を解決するために種々検討を行い、イオン性液体と呼ばれる 一連の化合物群の中に優れた陽極酸化性を示すものがあることを発見し、本発明 をなすに至った。すなわち陽極酸化性をもつ本発明のイオン性液体と導電性高分 子とを複合化することにより、電子伝導性とイオン伝導性の両方に優れた特性を 有する電解質を提供することができ、この電解質はコンデンサ用電解質として好 適である。

#### [0036]

イオン性液体は常温溶融塩とも言われ、イオンのみから構成されているにもかかわらず常温で液体である物を言う。イオン性液体は、通常の有機溶媒のように一部がイオン化・解離しているのではなく、イオンのみから形成されている、すなわち100%イオン化していると考えられている。通常イオン性液体は常温で液体であるものを言うが、本発明で用いるイオン性液体は必ずしも常温で液体である必要はなく、コンデンサのエージング処理、あるいは熱処理時に液体となって電解質全体に広がり、酸化皮膜修復時にその発生するジュール熱によって液体となるものであれば良い。

# [0037]

我々は種々のイオン性液体を合成し、その陽極酸化性について検討を行った。 一般にイオン性液体はイミダゾリウムなどのカチオンと適当なアニオン( $Br^-$ 、 $AlCl^-$ 、 $BF4^-$ 、 $PF6^-$ など)の組合せで構成され、ハロゲンを含む事が 多い。しかしながら、イオン性液体とよばれるものの中にはハロゲンを含まない 一連の材料群も含まれている。

#### [0038]

A1C1-、C1-、Br-などをアニオンとするイオン性液体では陽極酸化性は観察できなかったが、本発明者らはハロゲンを含まないイオン性液体の中には一定の陽極酸化性を有するものがある事を見出した。この際陽極酸化性の評価は後述するように、純度が99.9%のアルミ板をイオン性液体に浸漬し電圧を印加して流れる電流の変化を測定する事によって行った。

## [0039]

本発明の目的に適当なイオン性液体に用いられるカチオンとしては、イミダゾリウムカチオン (化1)、ピリジニウムカチオン (化2)、ピロリジニウムカチオン (化3)、アンモニウムカチオン (化4)、トリアジン誘導体カチオン (化5)、等を例示することが出来る。

[0040]

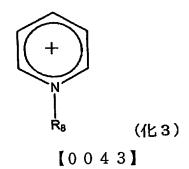
# 【化1】

$$R_{5}$$
 $R_{1}$ 
 $R_{2}$ 
 $R_{3}$ 
 $R_{3}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{1}$ 
 $R_{2}$ 
 $R_{3}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{1}$ 

【化2】

[0042]

【化3】



【化4】

[0044]

【化5】

だだし、(化1) ~ (化5) において $R_1$ ~ $R_{11}$ は、それぞれ、H、アルキル基、ビニル基、アルコキシ基を示す。

[0045]

一方、アニオンとしては、 $NO3^-$ 、RCOO $^-$ 、RSO $3^-$ 、NH2CHRCOO $^-$ 、SO $4^{2-}$ など(ここでRはアルキル基をしめす)を例示する事が出来る。中でもカルボキシラト(-COO $^-$ )を含むアニオンである、RCOO $^-$ 、 $^-$ OOCRCOO $^-$ 、NH2CHRCOO $^-$ を用いたイオン性液体は本発明の目的に好ましく用いられ、具体的にはギ酸、酢酸、マレイン酸、アジピン酸、シュウ酸、、フタル酸、コハク酸、アミノ酸などを用いてイオン性液体を合成する事が有効である。

# [0046]

また、スルホン酸アニオン (-SO<sub>3</sub>-) を含むアニオンを用いたイオン性液体 は本発明の目的に好ましく用いる事ができる。具体的にはベンゼンスルフォン酸、トルエンスルフォン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルフォン酸、アルキルナフタレンスルフォン酸、アントラキノンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、メタスルフォン酸、アルキルスルホン酸、など用いてイオン性液体を合成する事が有効である。中でもパラトルエンスルフォン酸からは各種のイオン性液体を合成できるので本目的により好ましく用いられる。

# [0047]

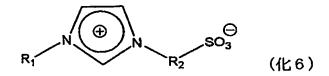
本発明のイオン性液体は上記のアニオンと上記のカチオンとを組み合わせた物質であり、公知の方法で合成すること事ができる。具体的には、アニオン交換法、酸エステル法、中和法等の方法を用いることができ、これら合成法については非特許文献 6 に記載されている。

# [0048]

また、カチオンとアニオンを共有結合で結んだツビッターイオニック型のイオン性液体は本発明の目的に好ましく用いる事が出来る。ツビッタ-イオニック型イオン性液体は例えば(化 6 )に示すような化合物である。

# [0049]

【化6】



なお(化6)においてR1、R2は、それぞれアルキル基を示し、例えば、第 三級アミンとアルキルスルトンから合成される(例えば、非特許文献6を参照の こと。)。ツビッターイオニック型のイオン性液体で常温で液体のものは少ない が、少なくとも100℃以下では液体状態となるものが多く、本発明の目的には 有効に用いる事ができる。

#### [0050]

イオン性液体をコンデンサ用電解質に添加することの利点は、イオン性液体が 陽極酸化性を持つ事がその第一であるが、第二の利点としてはイオン性液体が非 常に安定であり、かつ蒸気圧が非常に低いため、通常の使用状態では蒸発しない ことを挙げる事ができる。単に陽極酸化性のみを求めるのであれば、エチレング リコールなどの有機溶媒を導電性高分子に添加する事でその目的を達成できるが 、この様な溶媒は長期使用によって蒸発してしまうために、その添加効果がなく なると言う欠点がある。有機溶媒を用いた電解液型の従来の電解コンデンサでは 、有機溶媒にさらに溶質を添加したものがその電解液として用いられるが、有機 溶媒が蒸発した後の状態では、添加された溶質は固体状態であるため、酸化皮膜 の修復能力である陽極酸化性を発揮する事ができない。

#### [0051]

本発明の電解質は、その構成成分であるイオン性液体に、さらに溶質を添加する事によって、電解質としての性能を向上させる事が可能である。本発明の電解質において、添加された溶質はイオン性液体に常に溶解した状態なので、その陽極酸化性はより高いものとなる。また、添加された溶質の凝固点降下作用により、構成成分であるイオン性液体の融点を低下させる事ができるといった、物性の制御も可能となる。

### [0052]

この様な目的に適当な溶質としての添加物としては、アジピン酸アンモニウムなどのアンモニウム塩系添加剤、マレイン酸トリエチルアミンなどのアミン塩系添加剤、マレイン酸第四級アンモニウム、フタル酸第四級アンモニウム、などの四級アンモニウム塩系添加剤、四級化イミダゾリウム塩などを例示する事ができる。上記ツビッターイオニック型イオン性液体に、これらの添加物を添加することは、その融点を低下させさせることができるので、本発明の目的に対して有効である。

#### [0053]

本発明による電解質の他の構成要素である電導性高分子としては、特に限定されるものではないが、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、およびこれらの誘導体が好ましい。例えば、そうした誘導体の例として、1-4ジオキシチオフェンモノマーから得られるポリチオフェンを挙げる事が出来る。これらの導電性高分子の合成方法としては、化学重合法、電解重合法、有機金属化学的縮重合法が方用いられ、特に化学重合法、電解重合法は好ましく用いられる。

## [0054]

電解重合は、例えば、ピロールモノマーを支持電解質と共に溶媒に溶解し、陽極化する事により脱水素重合する方法で、陽極上に導電性高分子であるポリピロールを析出させることができる。一般的に、ポリマーの酸化還元電位はモノマーに比べて低いため、重合過程でさらにポリマー骨格の酸化が進み、それに伴って支持電解質のアニオンがドーパントとしてポリマー中に取り込まれる。電解重合においては、こうしたメカニズムにより、後でドーパントを加えなくても、導電性を有するポリマーが得られると言う利点がある。

### [0055]

一方、化学重合は、適当な酸化剤の存在下で、例えばピロールなどの原料モノマーを酸化脱水することで重合し合成する方法である。酸化剤としては、過硫酸塩、過酸化水素、あるいは鉄、銅、マンガン等の遷移金属塩が使用できる。化学重合により合成された導電性高分子も、酸化剤のアニオンがドーパントとして重合過程でポリマー中に取り込まれるため、一段階の反応で導電性を有するポリマーを得る事ができる。

### [0056]

本発明による電解質の構成要素である導電性高分子のドーパントはその導電性高分子の伝導度や熱安定性に与える影響を考慮して選択される。本発明に好ましく用いられるドーパントとしては、4ーフッ化ホウ酸イオン、pートルエンスルホン酸イオン、アントラキノンー2ースルホン酸イオン、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸イオン、ポリビニルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、アルキルスルホン酸イオン、nープロピルリン酸イオン、過塩素酸イオン、等を例示する事ができる。

#### [0057]

これらのドーパントを電解重合法でポリマー中に取り込むには、pートルエンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、nープロピルリン酸エステル、過塩素酸テトラーnーブチルアンモニウム等の、ナトリウム塩、エステル、アンモニウム塩などの形でドーパントを水などの溶媒に溶かし込み、この溶液中で前述の電解重合を実施すればよい。

### [0058]

電解コンデンサの電解質として用いる場合には、アルミ、タンタル、ニオブなどの弁金属上に形成された酸化皮膜の表面に電解質は配置される。これらの金属は電解コンデンサの陽極としての機能を持ち、その表面積を増大させるために、エッチング箔として用いたり、金属粉末の焼結体として用いたりする。そのため化学重合法で導電性高分子を合成した場合には、その導電性高分子が、上記エッチング箔の孔や焼結粉体の隙間に充填されるようにしなくてはならない。

# [0059]

一方、電解重合法で導電性高分子を合成する場合には、弁金属上の酸化皮膜が 誘電体なので、その誘電体上にあらかじめ導電性の膜を形成して導電化しておき 、給電電源からを電流または電圧を印加して電解重合を行う必要がある。この様 な目的に用いられる導電性膜としては化学重合により合成された導電性高分子や 熱分解二酸化マンガンなどを用いる事ができる。

# [0060]

次に、本発明による電解質を構成するためのイオン性液体と導電性高分子との

複合化の方法についてのべる。この複合化により、優れた電子伝導性と陽極酸化 性を持つ電解質を得る事ができる。

## [0061]

複合化の最も簡単な方法は、公知の手法で導電性高分子を弁金属酸化皮膜上に に形成した後にそれをイオン性液体に浸漬し、しかる後にイオン性液体から引き 上げる方法がある。電解コンデンサを形成する場合には、その後陰極形成工程、 電極付け工程、外装工程、エージング工程を実施すれば良い。また、捲回型の電 解コンデンサのようにアルミケースなどを用いる場合には、アルミケースにイオ ン性液体を添加するのが好ましい。

### [0062]

イオン性液体の添加量は、十分な陽極酸化性を有し、かつ導電性高分子の電子 伝導性を損なわない範囲で選択される。一般的に、電子伝導性を損なわないと言 う観点からは、イオン性液体の添加量が重量比で導電性高分子の1/2以下であ る事が好ましく、1/10以下である事はより好ましい。一方、十分な陽極酸化 性と言う観点からは、イオン性液体の添加量は重量比で導電性高分子の1/10 00以上である事が好ましく、1/100以上である事はより好ましい。 すな わち、本発明の電解質におけるイオン性液体と導電性高分子の好ましい重量比( イオン性液体/導電性高分子)は1/2~1/1000の範囲であり、最も好ま しい範囲は1/10~1/100の範囲である。

# [0063]

複合化の第二方法は、導電性高分子を電解重合または化学重合により合成する際の溶媒としてイオン性液体を用い、その溶媒を、例えば電解コンデンサの電解質形成工程以降において、積極的に残存させる事である。この場合にも、上記と同様にイオン性液体と導電性高分子の好ましい重量比(イオン性液体/導電性高分子)は、1/2~1/100の範囲であり、最も好ましい範囲は1/10~1/100の範囲である。また、この場合イオン性液体のアニオン種を導電性高分子のドーパントと共通のアニオンとする事は複合化のより好ましい方法である。共通のアニオン種とする事により、電解重合と同時に導電性高分子へのドーピングが行われ、優れた電子伝導度と優れたイオン伝導性とを兼ね備えた電解質を

得る事ができる。

#### [0064]

イオン性液体を溶媒として電解重合により導電性高分子を合成した例が過去にあることはすでに先行技術の項で述べた。しかしながら、これらの例では、単にイオン性液体を合成のための溶媒として用いているに過ぎず、重合された導電性高分子と重合溶媒であるイオン性液体は分離した状態で存在しているか、少なくとも、本発明の電解質のように、電子伝導性とイオン伝導性とを兼ね備えた電解質として必要な割合で存在している状態ではない。また、これらの例では、いずれも重合溶媒としてハロゲンを含むイオン性液体が用いられている。電解質は一般に電子機器用途に用いられるので、金属を腐食する傾向を有するハロゲン含有物質は電解質として不適である。さらに、化学重合による導電性高分子合成の際に、溶媒としてイオン性液体を用いることや、その重合後にイオン性液体を積極的に残存させたり、重合された導電性高分子にイオン性液体を添加したりする例は知られていない。

[0065]

# 【実施例】

(イオン性液体の合成)

最初に、本発明の電解質の構成要素であるイオン性液体の合成例についてのべる

(1) N-エチルイミダゾリウム酢酸塩 (ILS-1と略す)。

[0066]

N-x+v+1  $= \sqrt{100}$   $= \sqrt{100}$ 

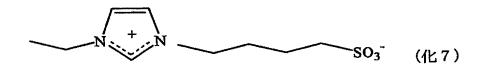
(2) 1-(N-エチルイミダゾリオ) ブタン<math>-4-スルフォネート (ILS-2) 2と略す)。

[0067]

まず、5.30g(55.1mmol)のNーエチルイミダゾールを50mlのアセトンに溶解した。次に、7.61g(55.9ml)のプロパンサルトンを100mlのアセトンに溶解した後、これを室温下前記Nーエチルイミダゾールのアセトン溶液に滴下し、さらに攪拌しながら室温で91時間反応させた。得られた反応混合物を、ガラスフィルターを取り付けた吸引ヌッチェ上で吸引・ろ別した。ガラスフィルター上にろ別された生成物を過剰のアセトンで十分に洗浄した後、真空乾燥し、1.42gの生成物を得た。収率は11.1%であった。1H-NMRスペクトルより生成物はイミダゾリウム塩(化7)と同定できた。また、示差走査熱量分析(DSC)で測定した結果、融点は-10℃であった。

[0068]

#### 【化7】



[スペクトルデータ]:  $500 \, \text{MHz}$ 、 $^1\text{H}-\text{NMR}$  (DMSO-d<sub>6</sub>)  $\sigma=1$ . 36 (triplet、3H)、1. 48 (triplet、2H)、1. 84 (triplet、2H)、2. 36 (triplet、2H)、4. 13 (multiplet、4H)、7. 77 (d. d.、2H)、9. 20 (singlet、1H)

(3) 3-エチルーイミダゾリウムベンゼンスルフォナート (ILS-3と略す)。

#### [0069]

3. 12g(32.4mmol)のN-エチルイミダゾールを50mlのエタノールに溶解した。次に、5.72g(32.4mmol)のベンゼンンスルフォン酸・一水和物を、氷冷下、前記N-エチルイミダゾールエタノール溶液中にすばやく加え、23時間攪拌した。エタノールをエバポレーターで留去したのち、残った反応液をドライアイスで冷却した200mlのエーテル中に滴下した。この混合物をガラスフィルターを取り付けた吸引ヌッチェ上ですばやく吸引し、

ガラスフィルター上にろ別することで 8.10 g の白色固体を回収した。収率は 91.6%であった。 $^1H-NMR$ スペクトルより、生成物はイミダゾリウム塩 (化 8) と同定できた。得られたイミダゾリウム塩は、4.3%のガラス転移温 度 (T g) を有していた。

[0070]

【化8】

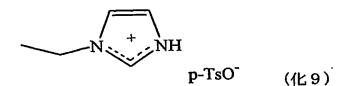
[スペクトルデータ]:  $500 \, \text{MHz}$ 、 $^1\text{H}-\text{NMR}$  (DMSO-d<sub>6</sub>、  $\sigma$ )  $\sigma=1$ . 34 (triplet、 $J=5\,\text{Hz}$ 、 $3\,\text{H}$ )、4. 15 (quarlet、 $J=5\,\text{Hz}$ 、 $2\,\text{H}$ )、7. 26 (multiplet、 $3\,\text{H}$ )、7. 58 (multiplet、 $3\,\text{H}$ )、7. 58 (singlet、 $1\,\text{H}$ ) 、9. 04 (singlet、 $1\,\text{H}$ )

(4) 3-エチルーイミダゾリウムーpトルエンスルフォナート (ILS-4と 略す。)

4. 02g(41.7 mmol) のNーエチルイミダゾールを50mlのエタノールに溶解した。次に、8.35g(41.7 mmol) のpートルエンスルフォン酸・一水和物を、氷冷下、前記Nーエチルイミダゾールエタノール溶液中にすばやく加え、23時間攪拌した。エタノールをエバポレーターで留去したのち、残った反応液をドライアイスで冷却した200mlのエーテル中に滴下した。混合物をガラスフィルターを取り付けた吸引ヌッチェ上ですばやく吸引し、ガラスフィルター上にろ別することで、8.10gの生成物を回収した。収率は65.5%であった。 $^1\text{H}-\text{NMR}$ スペクトルより、生成物はイミダゾリウム塩(化9)と同定できた。得られたイミダゾリウム塩は、4.3%のガラス転移温度(Tg)を有していた。

[0071]

【化9】



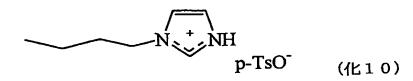
[スペクトルデータ]:  $500 \, \text{MHz}$ 、 $^1\text{H}-\text{NMR}$  (DMSO-d<sub>6</sub>、 $\sigma$ )  $\sigma=1$ . 35 (triplet、J= $5\,\text{Hz}$ 、 $3\,\text{H}$ )、2. 23 (singlet、3H)、4. 15 (quarlet、J= $5\,\text{Hz}$ 、 $2\,\text{H}$ )、7. 06 (doublet、J= $5\,\text{Hz}$ 、 $2\,\text{H}$ )、7. 44 (doublet、J= $5\,\text{Hz}$ 、2H)、7. 74 (singlet、 $2\,\text{H}$ )、9. 04 (singlet、 $1\,\text{H}$ ) (5)  $1-\vec{\mathcal{I}}$ チルーイミダゾリウムpートルエンスルフォナート (ILS- $5\,\text{E}$ ) 略す)。

#### [0072]

3.80g(30.6 mmo1)のNープチルイミダゾールを20mlのDMF(ジメチルホルムアミド)に溶解した。次に、5.20g(30.6 mmo1)のpートルエンスルフォン酸・一水和物を、氷冷下、前記NープチルイミダゾールーDMF溶液中にすばやく加え、23時間攪拌した。この反応液をドライアイスで冷却した200mlのエーテル中に滴下した。混合物をガラスフィルターを取り付けた吸引ヌッチェ上で吸引し、ガラスフィルター上にろ別することで、6.40gの白色固体を回収した。収率は70.6%であった。1HーNMRスペクトルより、回収した生成物は、イミダゾリウム塩(化10)と同定できた。得られたイミダゾリウム塩は、-38.4℃のガラス転移温度(Tg)、2.6℃の結晶化温度(Tc)を有していた。

[0073]

【化10】



[ $\mathcal{R}$  $\mathcal{P}$  $\mathcal{P}$  $\mathcal{P}$  $\mathcal{P}$ ]: 500MHz,  $^{1}$ H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)  $_{\sigma}$ =0.84 (triplet, J=5Hz, 3H), 1.16 (multiplet, 2H), 1.71 (multiplet, 2H), 2.23 (singlet, 3H), 4.11 (trilet, J=5Hz, 2H), 7.07 (doublet, J=5Hz, 2H), 7.44 (doublet, J=5Hz, 2H), 7.60 (singlet, 1H), 7.71 (singlet, 1H), 9.04 (singlet, 3H)

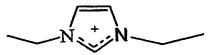
(6) 1-エチル-3-エチルイミダゾリウム<math>p-トルエンスルフォナート (ILS-6)と略す)。

## [0074]

よく乾燥した200m1丸底フラスコに4.02g(41.7mmo1)のNーエチルイミダゾールと20m1のDMFとを入れ、よく攪拌した。8.35g(41.7mmo1)のエチルp-hルエンスルフォナートを、氷冷下、前記フラスコ中にすばやく加えた。添加終了後、さらに23時間攪拌した。この反応液を氷冷した200m1のエーテル中に滴下した。エーテルをデカンテーションによって取り除き8.1gの黄色の液体を回収した。収率は65.5%であった。1H-NMRスペクトルより、回収した液体は、イミダゾリウム塩(化11)、と同定できた。得られたイミダゾリウム塩は、-59.5%のガラス転移温度(Tg)を有していた。

[0075]

【化11】



p-TsO

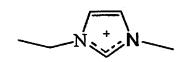
(化11)

[ $\chi \sim 7 + \nu \vec{r} - 9$ ]: 500MHz,  $^1H - NMR$  (DMSO-d<sub>6</sub>)  $\sigma = 1$ . 35 (triplet, J = 5 Hz, 3H), 2. 23 (single t, 3H), 4. 15 (quarlet, J = 5 Hz, 2H), 7. 06 (do ublet, J = 5 Hz, 2H), 7. 44 (doublet, J = 5 Hz, 2 H)、7.74 (singlet、2H)、9.04 (singlet、3H)(7) 1-メチル-3-エチルイミダゾリウムp-トルエンスルフォナート(I LS-7と略す。)

よく乾燥した200m1丸底フラスコに2.30g(28.0mmo1)のN-メチルイミダゾールと20m1のDMFとを入れ、よく攪拌した。5.61g(28.0mmo1)のエチルp-トルエンスルフォナートを、氷冷下、前記フラスコ中にすばやく加えた。添加終了後、さらに23時間攪拌した。この反応液をド氷冷した200m1エーテル中に滴下し、エーテルをデカンテーションにより取り除き、5.90gの黄色の液体を回収した。収率は74.4%であった。1H-NMRスペクトルより、回収した液体は、4ミダゾリウム塩(40 と同定できた。得られた41 と同たななは、42 がリウム塩(41 を有していた。

[0076]

【化12】



p-TsO

(化12)

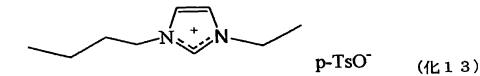
[スペクトルデータ]:  $500 \, \text{MHz}$ 、 $^1\text{H}-\text{NMR}$  (DMSO-d<sub>6</sub>)  $\sigma=1$ . 33 (triplet、 $J=5\,\text{Hz}$ 、 $3\,\text{H}$ )、2. 22 (singlet、 $3\,\text{H}$ )、3. 77 (singlet、 $3\,\text{H}$ )、4. 12 (quarlet、 $J=5\,\text{Hz}$ 、 $2\,\text{H}$ )、7. 06 (doublet、 $J=5\,\text{Hz}$ 、 $2\,\text{H}$ )、7. 4 (doublet、 $J=5\,\text{Hz}$ 、 $2\,\text{H}$ )、7. 4 (singlet、 $2\,\text{H}$ )、7. 4 (singlet、4)、9. 4 (singlet、4) 4 (4

[0077]

0.60g(4.83mmol)のN-プチルイミダゾールを20mlのDM Fに溶解し、0.97g(4.83mmol)のエチルp-トルエンスルフォナ ートを、氷冷下すばやく加えた。添加終了後、さらに23時間攪拌した。この反応液を氷冷した200mlエーテル中に滴下し、エーテルをデカンテーションで取り除く事により、0.36gの黄色の液体を回収した。収率は0.26%であった。 $^{1}$ H-NMRスペクトルより、回収した液体は、イミダゾリウム塩(化13)と同定できた。得られたイミダゾリウム塩は、-73.8  $\mathbb C$ のガラス転移温度( $\mathbb T$ g)を有していた。

[0078]

【化13】



[ $\mathcal{R}$  $\mathcal{P}$  $\mathcal{P}$  $\mathcal{P}$ ]: 500MHz,  $^{1}$ H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)  $\sigma$ =0.84 (triplet, J=5Hz, 3H), 1.16 (multiplet, 2H), 1.33 (triplet, J=5Hz, 3H), 2.22 (singlet, 3H), 4.12 (quarlet, J=5Hz, 2H), 7.07 (doublet, J=5Hz, 2H), 7.44 (doublet, J=5Hz, 2H), 7.60 (singlet, 1H), 7.71 (singlet, 1H), 9.04 (singlet, 1H)

(9) N-ビニルイミダゾリウムメタンスルホン酸塩 (ILS-9と略す。)

N-ビニルイミダゾール 10gにメタンスルホン酸7m1を加え、これを0℃に維持しながら3時間攪拌したのち、ドライアイスで冷却したジエチルエーテル中に滴下した。この混合物をガラスフィルターを取り付けた吸引ヌッチェ上ですばやく吸引し、ガラスフィルター上にろ別することで結晶を回収し、乾燥して<math>N-ビニルイミダゾリウムメタンスルホン酸塩19.2gを得た。収率は95%であった。融点は5℃であった。

- (10) N-ビニルイミダゾリウム溶融塩ポリマー(ILS-10と略す)。【0079】
  - 1. 0gの上記ILS-9をメタノール10mlに溶解し、これらに重合開始

剤としてアゾビスイソブチロニトリルをILS-9のビニル基単位に対して1%のモル比率で加え、65%の温度で3時間ラジカル重合させて、N-ビニルイミダゾリウム溶融塩ポリマー(ILS-10)を得た。

### [0080]

#### (実施例1~10)

アルミの酸化皮膜上に電解重合によって導電性高分子を形成することで電解コンデンサを試作し、得られた電解コンデンサに上記イオン性液体を添加してそのコンデンサ特性を測定した。

#### [0081]

即ち、陽極リードをつけた縦7mm×横10mmのエッチング処理により表面に細孔を形成したアルミニウム箔(アルミニウムエッチド箔)を、3%アジピン酸アンモニウム水溶液に浸漬し、70℃で印加電圧70Vの条件で陽極酸化を行ない、前記アルミニウム箔の表面に酸化被膜である誘電体皮膜を形成した。ついで、これを硝酸マンガンの30%水溶液に浸積し、自然乾燥させたのち、300℃で30分間熱分解処理を行い、誘電体皮膜上にマンガン酸化物層からなる導電層を形成した。

### [0082]

次に、この箔上に電解重合ポリピロール層を形成した。用いた装置の概念図を図1にしめす。重合に用いた電解液(6)はピロール(0.5M(mol/1))、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム(0.1M)の30%アルコール溶液、および水からなる電解液である。図1に示したように電解重合液中にアルミ箔(2)を配置し、重合開始電極(1)を二酸化マンガン導電層(4)に近接させ、重合開始用電極(1)と陰極(7)との間に1.5Vの定電圧を50分間印加して電解重合反応をおこない、電解重合ポリピロール層(5)を前記導電層上に形成した。

# [0083]

これを水洗、乾燥後、イオン性液体のメタノール溶液に浸漬しその後乾燥してメタノールを除く、と言う方法でイオン性液体を電解重合ポリピロール層に添加し本発明の電解質を得た。添加量は導電性子分子の0.5~5重量%となるよう

にした。次に、この電解質上にカーボン層、銀ペースト層を設けコンデンサを作製した。この様にして得られた本発明のコンデンサを $20\,V$ で1時間エージングした後、初期容量、 $t\,a\,n\,\delta$ 、インピーダンス( $1\,2\,0\,H\,z$ )、および耐電圧(V)を測定した。

### [0084]

得られたコンデンサの特性を表 1 に示す。イオン性液体を添加しない比較例と 比べて初期容量、 t a n  $\delta$  、インピーダンスの値には、いずれも大きな違いは認 められなかったが、耐電圧特性には大きな改善が認められ、導電性高分子にイオ ン性液体を添加した本発明の電解質を電解コンデンサに適用することによりコン デンサ耐電圧特性の向上が実現できる事が分かった。

### [0085]

## 【表1】

実験No	添加イオン性液 体	初 期 特 性			
	142	容量	tanδ	インヒ゜ータ・ンス	耐電圧
		$(\mu F)$	(%)	$(m\Omega)$	(V)
実施例1	I L S - 1	4.8	1. 1	9 2	2 5
実施例2	I L S - 2	4. 7	1. 2	9 5	28
実施例3	I L S - 3	4. 6	1. 2	9 2	2 5
実施例4	ILS-4	4. 8	1. 1	8 8	2 5
実施例 5	ILS-5	4. 7	1. 1	9 0	2 4
実施例 6	ILS-6	4. 6	1. 2	9 5	28
実施例7	I L S - 7	4. 5	1. 2	9 5	2 7
実施例8	ILS-8	4.8	1. 2	9 0	2 6
実施例 9	ILS-9	4.8	1. 2	9 2	2 4
実施例10	ILS-10	4. 6	1. 1	98	2 8
比較例1	なし	4.8	1. 1	9 0	1 6

#### (実施例11~20)

タンタルの酸化皮膜上に化学重合によって得られた導電性高分子を配置することで導電性高分子電解コンデンサの作製を行い、得られた電解コンデンサに上記イオン性液体を添加してそのコンデンサ特性を測定した。

# [0086]

すなわち、陽極リードをつけた直方体のタンタル焼結体(長さ $2\,\mathrm{mm}$ 、高さ $1.5\,\mathrm{mm}$ 、幅 $1\,\mathrm{mm}$ )を $0.05\,\mathrm{\%}$ リン酸水溶液中で、、 $85\,\mathrm{C}$ 、 $60\,\mathrm{分間}$ 、印加電圧 $33.9\,\mathrm{V}$ の条件で陽極酸化し、酸化被膜である誘電体皮膜を前記タンタル焼結体上に形成したサンプルを作成した。

### [0087]

このサンプルをピロール 0.75 m o 1/1 水溶液に 2 分間浸漬し、つづいて硫酸第二鉄 0.1 m o 1/1 水溶液に 1 0 分間浸漬した。この操作を約 2 0 回繰り返し、サンプル表面全体が化学重合によるポリピロールで覆われる様にした。このサンプルを水洗、乾燥後、イオン性液体のメタノール溶液に浸漬しその後乾燥してメタノールを除くと言う方法でイオン性液体を化学重合ポリピロール層に添加し本発明の電解質を得た。添加量は導電性子分子の 0.5~5 重量%となるようにした。

### [0088]

次に、この電解質上にカーボン層、銀ペースト層を設けコンデンサを作製した。銀ペースト膜に陰極リードを設け、エージングを印加電圧12.5 Vで1時間行い、樹脂で外装して電解コンデンサを得た。この様にして得られた本発明のコンデンサを20 Vで1時間エージングした後、初期容量、tan &、もれ電流値、および耐電圧(V)を測定した。

# [0089]

得られたコンデンサの特性を表 2 に示す。イオン性液体を添加しない比較例と 比べて初期容量、t a n  $\delta$  の値にはいずれも大きな違いは認められなかったが、 もれ電流値と耐電圧特性には大きな改善が認められ、導電性高分子にイオン性液 体を添加した本発明の電解質を電解コンデンサに適用することによりコンデンサ 耐電圧特性の向上が実現できる事が分かった。

#### [0090]

# 【表2】

実験No	添加イオン性 液体	初 期 特 性				
		容量	tanδ	もれ電流	耐電圧	
		(μ F)	(%)	(μ A)	(V)	
実施例11	ILS-1	16.6	1. 7	0.10	16	
実施例12	ILS-2	16.9	1.8	0.12	16	
実施例13	ILS-3	17.7	2. 0	0.08	16	
実施例14	ILS-4	16.8	1. 8	0.09	16	
実施例15	ILS-5	17.5	1. 7	0.12	16	
実施例16	ILS-6	16.7	1. 6	0.13	18	
実施例17	ILS-7	16.2	1. 7	0.16	16	
実施例18	ILS-8	17.0	1.8	0.12	18	
実施例19	ILS-9	17.0	1. 8	0.08	20	
実施例20	ILS-10	16.5	2. 0	0.13	20	
比較例 2	なし	17.2	1. 8	0.18	12	

# (実施例21~30)

アルミの酸化皮膜上にチオフェンの化学重合よって得られた導電性高分子を配置することで導電性高分子アルミ電解コンデンサの作製をおこなった。

# [0091]

すなわち、アルミニウムエッチド箔 $4\times3$ . 3 mmを、3%アジピン酸アンモニウム水溶液に浸漬し、まず10 mV/s e cの速度で0から10 Vまで上げ、つづけて10 Vの定電圧を40 分間印加し、前記アルミニウムエッチド箔の表面に誘電体皮膜を形成した。次にこの箔を脱イオン水の流水により10 分洗浄してから10 5  $\mathbb C$ で5分乾燥を行った。この時得られた、アルミエッチド箔の液中容量は18  $\mu$  Fであった。

# [0092]

次に、ベンゼンスルフォン酸イオンをアニオンとする遷移金属塩のベンゼンスルフォン酸第二鉄と、トリイソプロピルナフタレンスルフォン酸イオンをアニオンとする遷移金属塩のトリイソプロピルナフタレンスルフォン酸第二鉄と、のエタノール溶液を酸化剤として用い、この溶液に1、4ジオキシチオフェンを混合し攪拌して重合溶液を作成した。上記、陽極酸化したアルミ箔をこの溶液に浸漬し、105℃の電気炉で5秒加熱、さらに70℃の電気炉で10分間加熱し化学

重合を進行させ、さらに脱イオン水による洗浄、乾燥をおこなった。この操作を 目視上箔全体がポリチオフェンで覆われるように10回以上繰り返した。次に、 洗浄、乾燥後、実施例1~10と同じ方法でイオン性液体を添加した。その後、 この電解質上にカーボン層、銀ペースト層を設けコンデンサを作製した。

### [0093]

得られたコンデンサの特性を表 3 にしめす。イオン性液体を添加しない比較例と比べて初期容量、t a n  $\delta$  の値にはいずれも大きな違いは認められなかったが、もれ電流値と耐電圧特性には大きな改善が認められ、導電性高分子にイオン性液体を添加した本発明の電解質を電解コンデンサに適用することによりコンデンサ特性の向上が実現できる事が分かった。

#### [0094]

## 【表3】

実験No	添加イオン性 液体	初期特性			
	IXPT	容量	tanδ	もれ電流	耐電圧
		(μ F)	(%)	(μA)	(V)
実施例21	ILS-1	15.2	1. 9	0.08	8
実施例22	ILS-2	15.9	2. 1	0.14	8
実施例23	ILS-3	15.0	2. 0	0.04	8
実施例24	ILS-4	15.0	2. 2	0.09	6
実施例25	ILS-5	15.5	2. 2	0.11	8
実施例26	ILS-6	15.0	2. 1	0.03	6
実施例27	ILS-7	16.1	1.8	0.06	8
実施例28	ILS-8	15.0	2. 4	0.10	8
実施例29	ILS-9	15.0	2.8	0.08	8
実施例30	ILS-10	14.9	2.6	0.10	9
比較例3	なし	15.2	2. 0	0.28	4

#### (実施例31~35)

イオン性液体(ILS-7)に重量比で2:1になるように、それぞれイオン性液体に添加する溶質として、実施例31ではアジピン酸アンモニウム(IL-A)、実施例32ではマレイン酸トリエチルアミン(IL-B)、実施例33ではマレイン酸テトラエチルアンモニウム(IL-C)、実施例34では安息香酸フタル酸テトラエチルアンモニウム(IL-D)、実施例35では安息香酸テト

ラエチルアンモニウム (IL-E) を添加したILS-7のメタノール溶液を準備し、実施例7と同じ方法でコンデンサを作製した。すなわち、実施例7におけるILS-7メタノール溶液浸漬工程が、上記溶質を添加したILS-7のメタノール溶液による浸漬工程となったものである。

### [0095]

得られたコンデンサの特性を表 4 に示す。表に示すごとく、導電性高分子にこれら溶質を含むイオン性液体を添加した本発明の電解質を電解コンデンサに適用することにより、さらに耐圧の向上したコンデンサを得る事ができた。

[0096]

### 【表4】

実験No	添加イオン 性液体	初 期 特 性			
		容量 (μF)	tanδ (%)	インピーダンス (mΩ)	耐電圧 (V)
実施例31	I L-A	4. 5	1. 2	9 4	3 2
実施例32	I L-B	4. 4	1. 2	9 8	3 4
実施例33	IL-C	4.5	1. 2	9 4	3 0
実施例34	IL-D	4.3	1. 2	98	3 0
実施例35	I L-E	4. 6	1. 3	9 4	3 2

# [0097]

# 【発明の効果】

本発明の電解質は少なくとも導電性高分子とイオン性液体とからなっており、 この様な構成とする事によって、すぐれた電子伝導性と優れたイオン伝導性を有 する電解質を実現できる。この様な電解質を電解コンデンサの電解質として用い ることにより、高周波特性にすぐれかつ高耐圧である電解コンデンサを実現でき る。

# 【図面の簡単な説明】

【図1】 導電性高分子電解重合装置の概念図。

### 【符号の説明】

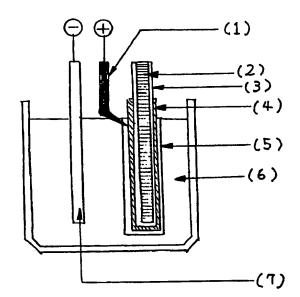
- 1 重合開始電極
- 2 アルミ箔

- 3 誘電体層
- 4 二酸化マンガン導電層
- 5 導電性高分子層
- 6 電解液
- 7 陰極

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 導電性高分子コンデンサのすぐれた高周波特性を損なうことなく高耐 圧のコンデンサを実現する。

【解決手段】 上記課題を(1)イオン性液体と導電性高分子を必須成分として含む電解質を用いる、(2)さらに、イン性液体を非ハロゲン系イオン性液体とする、(3)さらに、アニオン成分がカルボキシラト(一COO-)、もしくはアニオン成分がスルホン酸アニオン(一SO3-)を含むイオン性液体を用いる、(4)さらに、イオン性液体にアンモニウム塩、アミン塩、四級アンモニウム塩、有機酸から選択された少なくとも一種類の塩を添加する事により解決する。

【選択図】 なし

特願2003-204299

出願人履歴情報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日 [変更理由]

住

1990年 8月27日

変更理由] 新規登録

所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名 鐘淵化学工業株式会社